

# ULTRAVIOLET-CURING ADHESIVE COMPOSITION FOR LAMINATED OPTICAL DISK AND OPTICAL DISK USING THE COMPOSITION

Publication number: JP2001131518

Publication date: 2001-05-15

Inventor: ITO DAISUKE

Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS

Classification:

- international: G11B7/24; C09J163/00; G11B7/26; G11B7/24;  
C09J163/00; G11B7/26; (IPC1-7): C09J163/00;  
G11B7/24

- European:

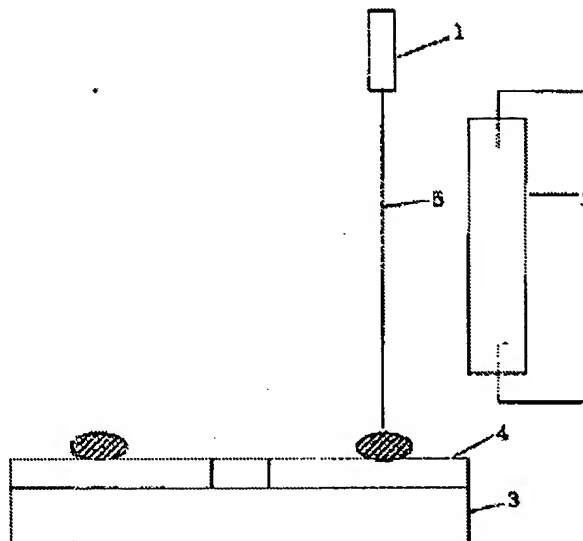
Application number: JP19990316646 19991108

Priority number(s): JP19990316646 19991108

Report a data error here

## Abstract of JP2001131518

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a cationic polymerizing and ultraviolet-curing adhesive composition capable of obtaining a uniform and fast cured film wherein the adhesive is applied for bonding two substrates especially optically non-transmitting disk substrates for DVD or the like. **SOLUTION:** This ultraviolet curing-type laminating adhesive composition is obtained by including (A) an epoxy resin, (B) a photo cationic polymerization initiator and (C) a photo radical generator having absorption maximum in longer wavelength region than the maximum absorption wavelength of the initiator (B).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-131518

(P2001-131518A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	4 J 0 4 0
G 1 1 B 7/24	5 4 1	G 1 1 B 7/24	5 4 1 K 5 D 0 2 9
7/26	5 3 1	7/26	5 3 1 5 D 1 2 1

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-316646

(22) 出願日 平成11年11月8日 (1999.11.8)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 伊藤 大介

埼玉県上尾市緑丘4-12-8 富吉コーポ  
205

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム (参考) 4J040 EC001 JB08 KA13 NA17

5D029 RA30

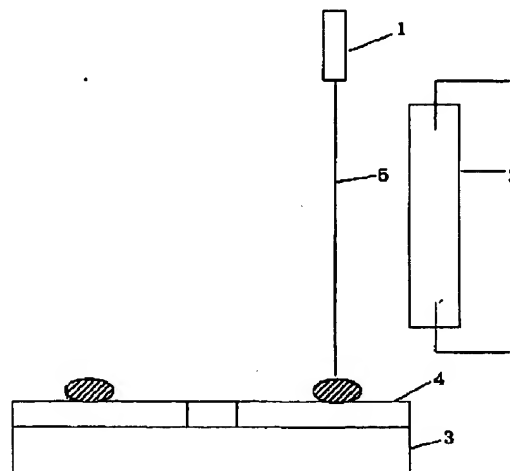
5D121 AA07 FF03 GG02

(54) 【発明の名称】 貼り合わせ形式光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物及びこれを用いた光ディスク

(57) 【要約】

【課題】 2枚の基板、特に光を透過しないDVD等のディスク基板を貼り合わせる際に使用する接着剤として、接着層の内部及び全面にわたり、均一且つ速やかな硬化膜が得られるカチオン重合系の紫外線硬化型接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂、(B) 光カチオン重合開始剤、及び (C) 開始材 (B) の極大吸収波長より大きい波長領域に吸収極大を有する光ラジカル発生剤を含有する貼り合わせ形式紫外線硬化型接着剤組成物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)エポキシ樹脂、(B)光カチオン重合開始剤、及び(C)開始剤(B)の極大吸収波長より大きい波長領域に吸収極大を有する光ラジカル発生剤を含有することを特徴とする、貼り合わせ形式光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項2】(B)光カチオン重合開始剤が、300nm未満に吸収極大を有する光カチオン重合開始剤であり、かつ(C)光ラジカル発生剤が、300nm以上に吸収極大を有する光ラジカル発生剤である請求項1に記載の貼り合わせ形式光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項3】(B)光カチオン重合開始剤が、分解時に金属腐食性の小さいブレンステッド酸を発生する光カチオン重合開始剤である請求項1又は2に記載の貼り合わせ形式光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項4】(B)光カチオン重合開始剤が、アニオン部分として、 $[PX_4]^-$ または $[BX_4]^-$ (ただし、Xは少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基)を含むオニウム塩である請求項1、2及び3の何れかに記載の貼り合わせ形式光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項5】(C)光ラジカル発生剤が、ヒドロキシ基を有する光ラジカル発生剤である請求項1、2、3及び4の何れかに記載の貼り合わせ形式光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項6】(C)光ラジカル発生剤が、ヒドロキシアセトフェノン化合物、ベンゾフェノン化合物、チオキサントン化合物からなる群から選ばれる1種類以上の化合物である請求項1、2、3、4及び5の何れかに記載の貼り合わせ形式光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項7】(A)エポキシ樹脂が、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂である請求項1、2、3、4、5及び6の何れかに記載の貼り合わせ形式光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項8】(B)光カチオン重合開始剤/(C)光ラジカル発生剤の重量比が、0.5~1.0である請求項1、2、3、4、5、6及び7の何れかに記載の貼り合わせ形式光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項9】請求項1~8の何れかに記載の紫外線硬化型接着剤組成物を用いて、少なくとも1枚の基板が記録層を有する2枚の基板を貼り合わせて形成されたことを特徴とする光ディスク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線硬化型接着剤組成物及びこれを用いた貼り合わせ型光ディスクに関し、特にデジタルバーサタイルディスク又はデジタルビデオディスク(DVD)の製造に適した良好な接着特性

を有する接着剤組成物とその応用に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、高密度大容量の情報記録媒体であるデジタルバーサタイルディスク又はデジタルビデオディスク(DVD)が注目を浴びている。DVDには、再生専用のDVD-ROM、書き換え可能なDVD-RAMなどがある。DVDは、何れも高密度大容量を実現するために少なくとも1枚の基板に記録層を有する2枚の基板を貼り合わせる構造を有している。

【0003】DVD-ROMの場合、貼り合わせる2枚の基板として、共にポリカーボネート基板の片面に記録情報に対応するビットを設け、更に反射膜として、例えばアルミニウム薄膜を形成し記録層としたディスク(DVD-10)、このうち1枚にはアルミニウム薄膜に代えて金や窒化珪素等の半透明膜を形成し記録層としたディスク(DVD-9)、あるいは1枚には記録層を持たない透明なポリカーボネート基板を使用した(DVD-5)等がある。

【0004】一方、DVD-RAMの場合、貼り合わせる2枚の基板として、共にポリカーボネート基板の片面にGeSbTe合金等の相変膜及びこの両側に誘電体膜を積層した記録層を設け、更に反射膜として、アルミニウム薄膜を形成したディスク(両面記録型)、1枚には記録層を持たない透明なポリカーボネート基板を使用した(片面記録型)等がある。

【0005】2枚の基板を貼り合わせる材料としてホットメルト型接着剤、ラジカル重合系の紫外線硬化型接着剤、又はカチオン重合系の紫外線硬化型接着剤などが提案されている。

【0006】ホットメルト型接着剤は、主に熱可塑性樹脂を使用するため、耐熱性に劣り、熱によりディスクの変形や剥がれが生じやすい問題がある。

【0007】ラジカル重合系の紫外線硬化型接着剤は、DVD-10では、基板及び反射膜を介して、両面記録型DVD-RAMでは、基板、相変膜、誘電体膜及び反射膜を介して紫外線を照射するため、接着剤に十分な紫外線が到達せず、硬化に大きな照射エネルギーを要する、又は、充分に硬化しない等の問題がある。

【0008】一方、カチオン重合系の紫外線硬化型接着剤は、一度紫外線を照射すると、暗所でも硬化が進行するので、ラジカル重合系の紫外線硬化型接着剤では不可能であった紫外線不透過性の被接着物の接着が可能になる。

【0009】この特徴を利用して、特開平7-126577号公報、特開平9-69239号公報等には、基板にカチオン重合系の紫外線硬化型接着剤を塗布し、紫外線を照射した後、もう一方の基板を貼り合わせる光ディスクの製造方法(1)が提案されている。これに使用するカチオン重合系の紫外線硬化型接着剤が、特願平10-124651号公報、特開平9-249734号公報

等に開示されている。

【0010】また、本発明者らは、特開平11-189748号公報に、先に紫外線を照射した該接着剤を少なくとも一方の基板にリング状に滴下した後、2枚の基板を貼り合わせる光ディスクの製造方法(2)を提案している。特願平10-124651号公報に開示されているカチオン重合系の紫外線硬化型接着剤は、この製造方法にも使用できる。

【0011】しかしながら、これら従来の接着剤を使用した場合、製造方法(1)においては、塗膜表面層は、直ちに硬化するが、内部の硬化が不十分であったり、非常に遅いといった問題がある。また、製造方法(2)においては、ディスク全体に展延した接着層の硬化が遅く、不均一になる問題があった。従来の光カチオン重合開始剤は、300nm未満の紫外線しか実質的に吸収せず、この範囲でしか硬化に関与する開始種(プレステッド酸)を発生しないのが、これらの大きな要因であると考えられる。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため、200~400nmに亘る波長領域を含む紫外線の内、光カチオン重合開始剤が有効に機能しない300nm以上の波長領域を硬化のために有効に使用できないのかを検討した。

【0013】ところで、光カチオン重合開始剤は、1)それ自体が300nm未満の紫外線により分解し、開始種を発生するという機構、2)ラジカルと光カチオン重合開始剤との酸化還元反応により、開始種を発生するという機構、の2つの開始機構を持つとされている。

【0014】そこで、300nm以上の紫外線により分解してラジカルを発生する物質(即ち、300nm以上の波長領域に吸収極大を有する光ラジカル発生剤)を併用したところ、目的通り、接着層の内部及び全面にわたって、均一かつ速やかに硬化することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0015】即ち、本発明は、(A)エポキシ樹脂、(B)光カチオン重合開始剤、及び(C)開始剤(B)の極大吸収波長より大きい波長領域に吸収極大を有する光ラジカル発生剤を含有することを特徴とする、貼り合わせ形式光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物、及びこれをを用いた光ディスクを提供する。

【0016】光カチオン重合開始剤の吸収極大の存在する波長領域と、光ラジカル発生剤のそれとを、敢えて異なった波長領域としたのは、両者吸収波長のオーバーラップによるマスキングによる改悪効果(硬化阻害)を排除するためである。

【0017】光ディスクには、金属皮膜を含む記録層が必須となるが、どのような酸であれ多少とも金属腐食性があり、一方、光カチオン重合開始剤は上記のような開始機構であるため、プレステッド酸の発生は不可避だ

が、出来れば、金属腐食性の小さいプレステッド酸を発生するものが好ましい。その様なプレステッド酸は、カチオン部分の構造よりアニオン部分の構造に依存し、より腐食しにくい適当な構造がある。具体的には、アニオン部分が、 $[PX_3]^-$ または $[BX_3]^-$ (ただし、Xは少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基)で構成されるオニウム塩であることが、反射膜や記録膜の防食効果の面から望ましい。

10 【0018】さらに光ラジカル発生剤としては、ヒドロキシ基を有するものがプロトンを出しやすく、上記2)の開始機構がより効率的に行えるので硬化速度の面から望ましく、中でもヒドロキシアセトフェノン化合物、ベンゾフェノン化合物、チオキサントン化合物からなる群から選ばれる1種類以上の化合物であることが特に望ましい。

【0019】また、エポキシ樹脂であればカチオン重合するが、硬化速度の差異はエポキシ樹脂の中心的骨格に基づくものではなく、末端官能基の形状に専ら基づき、グリシジルエステル型よりはグリシジルエーテル型の方が、DVD-RAM等の貼り合わせ形式光ディスクには、適当な硬化速度であるので好適である。

【0020】更に本発明においては、(B)光カチオン重合開始剤/(C)光ラジカル発生剤の重量比は、0.5~1.0であることが、総合的な特性のバランスの面で望ましい。

【0021】本発明の紫外線硬化型接着剤組成物は、DVDと同様に、紫外線を透過しない基板を貼り合わせることによって製造されるICカード等の接着剤としても有用である。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に本発明を具体的に説明する。

【0023】本発明に用いられる(A)エポキシ樹脂として好適なものとしては、多価フェノール系化合物又は多価アルコールとエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。具体的には、ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ビスフェノールF或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトリールトリグリシジルエーテル、又はテトラグ

リシジルエーテル、ソルビトールヘプタ及び／又はヘキサグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0024】これらエポキシ樹脂は原料であるエピクロルヒドリンに起因して塩素が結合した有機分子を不純物として含有するが、塩素は高温高湿試験においてアルミニウム反射膜の腐食の原因となるために、組成物中の塩素含有量は1%以下であることが好ましい。

【0025】本発明における重合成分として好適な例は、1種類以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、又は、1種類以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂及びグリシジルエーテル型エポキシ樹脂以外の環状エーテル化合物から構成される組成物である。上記成分以外の重合成分として、(メタ)アクリレート等のラジカル重合性化合物を併用した場合、紫外線照射後に直ちに塗膜表面が硬化し、基板を接着する機能を果たさないもので、ラジカル重合性化合物を含有しないことが必要である。

【0026】グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エピクロン840、840S、850、850S、860、1050、830、705、707、720、725、N-665、EXA-7015(全塩素0.14%) (以上、大日本インキ化学工業社製)、EX-201、EX-211、EX-212、EX-216、EX-252、EX-321、EX-622、EX-611、EX-216L(全塩素0.19%) (以上、ナガセ化成社製)、SR-16H、SR-NPG、NPG-DGE低塩素品(全塩素0.91%)、SR-16HL(EX)(全塩素0.24%)、SR-16KF(全塩素0.20%) (以上、阪本薬品社製)等が入手できる。

【0027】また、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂以外の環状エーテル化合物としては、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,4-ビス[(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、3-メチル-3-グリシジルオキシセタン、3-エチル-3-グリシジルオキシセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン等のオキシセタン環を有する化合物；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、リモネンジエポキシド等の脂環エポキシ化合物；末端水酸基を有する脂環式多官能エポキシ樹脂(ダイセル社製EHPE3150等)；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソブレン等を挙げることができる。

【0028】本発明に使用する(B)光カチオン重合開始剤は、紫外線の照射によってエポキシ基のカチオン重合を開始する化合物、例えば、「CHEMISTRY & TECHNOLOGY OF UV & EB FORMULATION FOR COATINGS, INKS & P

AINTS, Vol.3 Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation」に記載の化合物であれば何れも使用できる。例えば、カチオン部分が、芳香族スルホニウム、芳香族ヨードニウム、芳香族ジアゾニウム、芳香族アンモニウム、(2,4-シクロペンタジエン-1-イル)[(1-メチルエチル)ベンゼン]-Feカチオンであり、アニオン部分が、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $[\text{BX}_4]^-$ (ただし、Xは少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基)で構成されるオニウム塩が挙げられる。

【0029】芳香族スルホニウム塩には、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビステトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビステトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等；芳香族ヨードニウム塩には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メチルフェニル-

4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等；芳香族ジアゾニウム塩には、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、フェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等；芳香族アンモニウム塩には、1-ベンジル-2-シアノビリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ベンジル-2-シアノビリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-ベンジル-2-シアノビリジニウムテトラフルオロボレート、1-ベンジル-2-シアノビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノビリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノビリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノビリジニウムテトラフルオロボレート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等；(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) [(1-メチルエチル)ベンゼン]-Fe塩には、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) [(1-メチルエチル)ベンゼン]-Fe(II)ヘキサフルオロホスフェート、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) [(1-メチルエチル)ベンゼン]-Fe(II)ヘキサフルオロアンチモネート、2, 4-シクロペンタジエン-1-イル [(1-メチルエチル)ベンゼン]-Fe(II)テトラフルオロボレート、2, 4-シクロペンタジエン-1-イル [(1-メチルエチル)ベンゼン]-Fe(II)テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等、が挙げられる。

【0030】これら光カチオン重合開始剤の市販品として、例えば、UVI6990、UVI6974(以上、ユニオンカーバイド社製)、SP-150、SP-170(以上、旭電化社製)、FC-508、FC-512(以上、3M社製)、イルガキュア261(チバ・ガイギー社製)、RHODORSIL P12074、JMF-2456(以上、ローディア社製)等が入手できる。

【0031】更に、これら光カチオン重合開始剤のうち、アニオン部分が、 $[BX_4]^-$ (ただし、Xは少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基)で構成されるオニウム塩、具体的には、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレ-

ト、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1-ベンジル-2-シアノビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノビリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、2, 4-シクロペンタジエン-1-イル [(1-メチルエチル)ベンゼン]-Fe(II)テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が、特に反射膜や記録膜の防食効果が高いので好ましい。

【0032】この条件を満足する市販品の光カチオン重合開始剤としては、例えば、上に列挙した中では、RHODORSIL P12074、JMF-2456等が挙げられる。

【0033】上記光カチオン重合開始剤は、単独若しくは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。その使用量は、特に制限がないが、経済性等の面から紫外線硬化型接着剤組成物100重量部あたり0.3~10部であり、更に好ましくは0.3~4重量部である。0.3重量部より少ないと十分な硬化が得られず、4重量部より多いと硬化塗膜中に未硬化成分として残存する量が多くなり長期信頼性が低下する。

【0034】本発明に使用する(C)波長300nm以上に吸収極大を有する光ラジカル発生剤は、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のヒドロキシアセトフェノン化合物、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタロフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルフェニルスルフィド等のベンゾフェノン化合物、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン化合物、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメチルシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド化合物、ベンジルジメチルケタール、ベンジル等が挙げられる。

【0035】これら光ラジカル発生剤の市販品としては、例えば、イルガキュア184、イルガキュア651、イルガキュア819、ダロキュア1173(以上、

チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、ルシリンTPO(BASF社製)、バイキュア55(アクゾ・ノーベル社製)、カヤキュアDETX-S、カヤキュアBP-100(日本化薬社製)、スピードキュアBMDS(ランブソン社製)等が挙げられる。

【0036】これらのうち特に、ヒドロキシアセトフェノン化合物、ベンゾフェノン化合物、チオキオサントン化合物を使用すると、接着層の内部及び全面にわたって、速やかに硬化できるので好ましい。

【0037】上に挙げた光ラジカル発生剤の市販品の中では、ヒドロキシアセトフェノン化合物としてはイルガキュア184、ダロキュア1173、ベンゾフェノン化合物としては、カヤキュアBP-100、スピードキュアBMDS、チオキオサントン化合物としてはカヤキュアDETX-Sがそれぞれ該当する。

【0038】(C)光ラジカル発生剤の使用量は、(B)光カチオン重合開始剤/(C)光ラジカル発生剤の重量比が、0.5~1.0になるようにすることが好ましい。前記重量比が、1.0より大きいと、硬化速度の向上に十分な効果が得られず、0.5より小さいと、未硬化成分として残存する光ラジカル発生剤が多くなり長期信頼性が低下する。

【0039】また、本発明の紫外線硬化型接着剤組成物には必要であれば、本発明の効果を損なわない範囲内で、フェノチアジン等の増感剤、ポリオール、無機充填剤、無機イオン交換体、レベリング剤、酸化防止剤、粘度調整剤、シランカップリング剤等を併用することができる。

【0040】次に本発明の紫外線硬化型接着剤組成物を使用した接着剤層の形成方法について説明する。

【0041】本発明の組成物は、基板上に均一な厚みの塗膜をスピンコート法やスクリーン印刷法等を用いて形成した後、紫外線を照射し、もう1枚の基板を貼り合わせて、目的の光ディスクを得ることができる。また、接着剤層に気泡が残ることを防止する目的で、以下のような方法で目的の光ディスクを得ることができる。

【0042】(1)組成物を滴下しながら紫外線を照射し、基板上にリング状に塗布した後、もう1枚の基板を重ね合わせ、スピンコーター等高速回転することにより組成物を展延して、貼り合わせる方法。

【0043】(2)組成物を滴下しながら紫外線を照射し、2枚の基板上にリング状に塗布した後、滴下した面同士を対向させ重ね合わせ、自重又は加圧することにより組成物を展延して、貼り合わせる方法。

【0044】(3)組成物を基板上にリング状に滴下した後、紫外線を照射し、もう1枚の基板を重ね合わせ、スピンコーター等高速回転することにより組成物を展延して、貼り合わせる方法。

【0045】(4)組成物を2枚の基板上にリング状に滴下した後、2枚の基板に紫外線を照射し、滴下した面

同士を対向させ重ね合わせ、自重又は加圧することにより組成物を展延して、貼り合わせる方法。

【0046】なお、スピンコーターを用いる場合には、組成物の粘度を20~1000mPa・sとなるように組成物を調整するのが好ましい。

【0047】更に基板の貼り合わせの際に、これら基板の外周端面にはみ出し、付着した接着剤の硬化を促進するために、貼り合わせた後、再度紫外線・赤外線・遠赤外線を外周端面に照射してもよいし、基板を恒温槽等で加温しても良い。

【0048】本発明の組成物を用いて基板を接着する場合には、記録層どうしを直接接着する様にしてもよいし、記録層を保護するラジカル重合系の紫外線硬化型接着剤組成物等による保護コート層をその上に設けて、その保護コート層どうしを接着する様にしてもよい。

【0049】紫外線照射の方式としては、一般的な連続光照射以外に、閃光照射方式を使用してもよい。ランプは、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ等が使用できる。紫外線の照射量は、0.05~1J/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0050】次に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下実施例中「部」は「重量部」を表す。

#### 【0051】実施例1

水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル(大日本インキ化学工業社製EXA-7015、全塩素0.14%)50部、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル(ナガセ化成社製EX-216L、全塩素0.19%)50部、光カチオン重合開始剤RHODORSILPI2074(ローディア社製)1部、光ラジカル発生剤イルガキュア184(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0.5部、レベリング剤L-7604(日本ユニカー社製)0.2部を60℃で1時間混合溶解し、淡黄色透明の紫外線硬化型接着剤組成物を調製した。

#### 【0052】比較例1

実施例1において、光ラジカル発生剤イルガキュア184を用いない以外は、実施例1と同様にして、淡黄色透明の紫外線硬化型接着剤組成物を調製した。

【0053】実施例1及び比較例1で得た接着剤組成物を用いて、下記試験方法1によりゲル分率を測定し、硬化性の評価を行った。その試験結果を表1に示す。

#### 【0054】試験方法1

ポリカーボネート板上に接着剤組成物を膜厚約100μmで塗布した後、フュージョン社製紫外線照射装置F600VのDバルブを用いて0.21、0.42J/cm<sup>2</sup>(EIT社製光量計UV Power PuckのUV-A測定値)の紫外線を照射した。各塗膜試料を23℃、50%RHの条件で1日養生した後、ソックスレー

抽出器を用いて硬化塗膜中の未硬化分をメチルエチルケトンで8時間にわたり抽出した。

【0055】ゲル分率は、抽出前の硬化塗膜重量X、抽出後の硬化塗膜重量Yよりゲル分率(%) =  $\{(X - *$

$\times Y) / X\} \times 100$ として得た。

【0056】

【表1】表1

	紫外線量	実施例1	比較例1
ゲル分率	0.21 J/cm <sup>2</sup>	92%	未硬化のため測定不能
	0.42 J/cm <sup>2</sup>	93%	83%

#### 【0057】実施例2

水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル(大日本インキ化学工業社製EXA-7015、全塩素0.14%)60部、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル(阪本薬品社製SR-16KF、全塩素0.2%)40部、光カチオン重合開始剤RHODORSIL P12074(ローディア社製)0.5部、光ラジカル発生剤イルガキュア184(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0.25部、レベリング剤L-7604(日本ユニカー社製)0.2部を60℃で1時間混合溶解し、淡黄色透明の紫外線硬化型接着剤組成物を調製した。

#### 【0058】実施例3

実施例2において、光ラジカル発生剤としてイルガキュア184の代わりにベンゾフェノン(0.25部)を用いた以外は、実施例2と同様にして、淡黄色透明の紫外線硬化型接着剤組成物を調製した。

#### 【0059】実施例4

実施例2において、光ラジカル発生剤としてイルガキュア184の代わりにイルガキュア651(0.25部)を用いた以外は、実施例2と同様にして、淡黄色透明の紫外線硬化型接着剤組成物を調製した。

#### 【0060】比較例2

※実施例2において、光ラジカル発生剤イルガキュア184を用いない以外は、実施例2と同様にして、淡黄色透明の紫外線硬化型接着剤組成物を調製した。

【0061】実施例2～4及び比較例2の組成物を用いて、下記DVD貼合せ方法によりDVDを作製し、下記試験方法2により接着剤の硬化性を判定した。

#### 【0062】DVD貼合せ方法

図1に示すような装置(紫外線照射装置2としてフュージョン社I250型、発光長約25cmのDバルブを用いた。)を用いて上記組成物を滴下しながら紫外線を照射し、DVD単板上にリング状に塗布した。直ちに、この組成物が塗布されたDVD単板にもう1枚のDVD単板を重ね合わせ、ディスクの自重により組成物を全面に展延させ、DVDを得た。

#### 【0063】試験方法2

貼合せ5分、10分、20分、1時間後、DVDを接着剤層で剥離して、硬化状態を観察した。

【0064】評価基準としては、硬化状態の度合いに応じて、

○：全面硬化、△：未硬化部分が残る、×：全面未硬化の3水準に分類した。この試験結果を表2に示す。

#### 【0065】

【表2】表2

貼合せ後の経過時間	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2
5分	×	×	×	×
10分	○	○	△	×
20分	○	○	○	△
1時間	○	○	○	○

【0066】表1から明らかなように、実施例1で得た本発明の組成物は、何れの照射量でもゲル分率が高く、十分に硬化することが分かる。また、表2から明らかなように、実施例2～4で得た本発明の組成物は、全面的にわたる硬化性が良好であり、特に実施例2及び3は、硬化速度が優れていることが分かる。一方、比較例1、2で得たラジカル発生剤を含まない組成物は、ゲル分率が低く、硬化速度も劣っており、光ディスク用の接着剤としては不十分な特性のものであった。

#### 【0067】

【発明の効果】本発明の組成物をDVD等の光ディスクの接着剤として使用すると、硬化速度が速いので、高生産性を提供できると共に、接着層の均一且つ十分な硬化が可能となるので、信頼性に優れたDVD等の光ディスクを提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた組成物滴下装置及び紫外線照射装置の構成を示す図である。



## 【符号の説明】

1・・・ディスペンサ（ノズル）

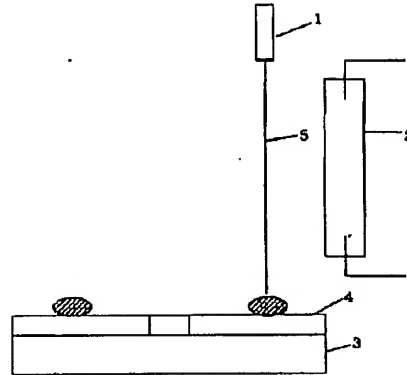
2・・・紫外線照射装置

\* 3・・・テーブル

4・・・ディスク基板

\* 5・・・紫外線硬化型接着剤組成物

【図1】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131518

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

C09J163/00

G11B 7/24

G11B 7/26

(21)Application number : 11-316646

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

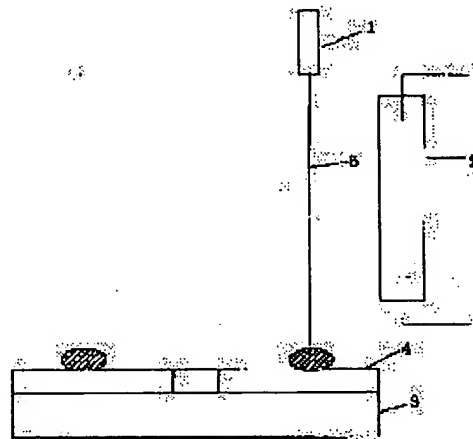
(22)Date of filing : 08.11.1999

(72)Inventor : ITO DAISUKE

**(54) ULTRAVIOLET-CURING ADHESIVE COMPOSITION FOR LAMINATED OPTICAL DISK AND OPTICAL DISK USING THE COMPOSITION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a cationic polymerizing and ultraviolet-curing adhesive composition capable of obtaining a uniform and fast cured film wherein the adhesive is applied for bonding two substrates especially optically non-transmitting disk substrates for DVD or the like.

**SOLUTION:** This ultraviolet curing-type laminating adhesive composition is obtained by including (A) an epoxy resin, (B) a photo cationic polymerization initiator and (C) a photo radical generator having absorption maximum in longer wavelength region than the maximum absorption wavelength of the initiator (B).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

## • NOTICES •

JPO and IPII are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The ultraviolet curing mold adhesives constituent for lamination formal optical disks characterized by containing an epoxy resin, (B) light cationic initiator, and the optical radical generating agent that has the absorption maximum to a larger wavelength field than the absorption maximum wavelength of the (C) initiator (B).

[Claim 2] (B) The ultraviolet curing mold adhesives constituent for lamination formal optical disks according to claim 1 whose optical cationic initiator is an optical cationic initiator which has the absorption maximum in less than 300nm and whose (C) light radical generating agent is an optical radical generating agent which has the absorption maximum in 300nm or more.

[Claim 3] (B) The ultraviolet curing mold adhesives constituent for lamination formal optical disks according to claim 1 or 2 whose optical cationic initiator is an optical cationic initiator which generates Brønsted acid with small corrosion behavior at the time of decomposition.

[Claim 4] (B) The ultraviolet curing mold adhesives constituent for lamination formal optical disks given in any of claims 1, 2, and 3 whose optical cationic initiators are onium salt containing [PX6]<sup>+</sup> or [BX4]<sup>+</sup> (however, phenyl group by which X was permuted by at least two or more fluorines or trifluoromethyl radicals) as an anion part they are.

[Claim 5] (C) The ultraviolet curing mold adhesives constituent for lamination formal optical disks given in any of claims 1, 2, 3, and 4 whose optical radical generating agents are optical radical generating agents which have a hydroxy group they are.

[Claim 6] (C) The ultraviolet curing mold adhesives constituent for lamination formal optical disks given in any of claims 1, 2, 3, 4, and 5 whose optical radical generating agents are one or more kinds of compounds chosen from the group which consists of a hydroxy acetophenone compound, a benzophenone compound, and a thioxan ton compound they are.

[Claim 7] (A) The ultraviolet curing mold adhesives constituent for lamination formal optical disks given in any of claims 1, 2, 3, 4, 5, and 6 whose epoxy resins are glycidyl ether mold epoxy resins they are.

[Claim 8] (B) The ultraviolet curing mold adhesives constituent for lamination formal optical disks given in any of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, and 7 whose weight ratios of an optical cationic initiator / (C) light radical generating agent are 0.5-10 they are.

[Claim 9] The optical disk characterized by for at least one substrate having stuck two substrates which have a recording layer, and forming it using an ultraviolet curing mold adhesives constituent given in any of claims 1-8 they are.

[Translation done]

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

**[Detailed Description of the Invention]**

[Field of the Invention] This invention relates to the adhesives constituent which has a good adhesion property suitable for especially manufacture of a digital versatile disc or a digital videodisc (DVD), and its application about the lamination mold optical disk which used an ultraviolet curing mold adhesives constituent and this.

[Description of the Prior Art] Recently, the digital versatile disc or digital videodisc (DVD) which is the information record medium of high density large capacity is capturing the spotlight. There are DVD-ROM only for playbacks, a rewritable DVD-RAM, etc. in DVD. Each DVD has the structure which sticks two substrates which have a recording layer on at least one substrate, in order to realize high density large capacity.

[0003] In the case of DVD-ROM, the pit corresponding to recording information is established in both one side of a polycarbonate substrate as two substrates to stick. Further as reflective film. For example, the disk which formed the aluminum thin film and was used as the recording layer (DVD-10). Among these, it is using the disk (DVD-9) which replaced with the aluminum thin film at one sheet, formed semi-transparent membrane, such as gold and silicon nitride, and was used as the recording layer, or the transparent polycarbonate substrate which does not have a recording layer in one sheet etc. (DVD-5).

[0004] On the other hand, in the case of DVD-RAM, the recording layer which carried out the laminating of the dielectric film at the phase change film and these both sides, such as a GeSbTe alloy, is prepared in both one side of a polycarbonate substrate and two substrates to stick, and it is as reflective film further using the disk (double-sided record mold) in which the aluminum thin film was formed, and the transparent polycarbonate substrate which does not have a recording layer in one sheet etc. (one side record mold).

[0005] Hot melt adhesive, the ultraviolet curing mold adhesives of a radical polymerization system, or the ultraviolet curing mold adhesives of a cationic polymerization system is proposed as an ingredient which sticks two substrates.

[0006] Since thermoplastics is mainly used for hot melt adhesive, it is inferior to thermal resistance and has the problem which deformation of a disk and peeling tend to produce with heat.

[0007] In DVD-10, since the ultraviolet curing mold adhesives of a radical polymerization system irradiate ultraviolet rays through a substrate, the phase change film, a dielectric film, and the reflective film with double-sided record mold DVD-RAM through a substrate and the reflective film, sufficient ultraviolet rays for adhesives do not reach, but they have the problem of requiring big exposure energy or fully not hardening it to hardening.

[0008] On the other hand, since hardening will advance even in a dark place once the ultraviolet curing mold adhesives of a cationic polymerization system irradiate ultraviolet rays, with the ultraviolet curing mold adhesives of a radical polymerization system, adhesion of the impossible pasted up object of ultraviolet-rays impermeability is attained.

(0009) After applying the ultraviolet curing mold adhesives of a cationic polymerization system to

2007/01/24

## 4/8 ページ

benzophenone compound, and a thioxan ton compound especially

[0019] Moreover, if it is an epoxy resin, cationic polymerization will be carried out, but the difference in a cure rate is not based on the central frame of an epoxy resin, and chiefly, since it is a cure rate for lamination formal optical disks, such as DVD-RAM, with the more suitable glycidyl ether mold from a glycidyl ester mold based on the configuration of an end functional group, it is suitable.

[0020] Furthermore, as for the weight ratio of (B) light cationic initiator / (C) light radical generating agent, in this invention, it is desirable that it is 0.5-10 in respect of the balance of a synthetic property.

[0021] The ultraviolet curing mold adhesives constituent of this invention is useful also as adhesives, such as an IC card manufactured by sticking like DVD the substrate which does not penetrate ultraviolet rays.

「0022」

[Embodiment of the invention] This invention is explained concretely below.

[0023] As a thing suitable for use as (A) epoxy resin used for this invention, the glycidyl ether mold epoxy resin is mentioned. The glycidyl ether resin is a resin obtained by the reaction of a polyhydric-phenol system compound or polyhydric alcohol and epichlorohydrin is mentioned. Specifically Bisphenol A or the glycidyl ether of the alkylene oxide adduct, Bisphenol F or the glycidyl ether of the alkylene oxide adduct, Hydrogenation bisphenol A or the glycidyl ether of the alkylene oxide adduct, Ethylene glycol glycidyl ether, propylene glycol glycidyl ether, Neopentyl glycol glycidyl ether, butanediol glycidyl ether, Hexanediol glycidyl ether, cyclohexane dimethanol glycidyl ether, Polypropylene glycol glycidyl ether, a TORIMECHI roll p-methyl, and/or triglycidyl ether, Pen TAERSURITORUTORI and/or tetraglycidyl ether, and sorbitol hepta-\*\*\*\*/or hexa glycidyl ether, resorcinol glycidyl ether, etc. can be mentioned.

[0024] Although the organic molecule which these epoxy resins originated in the epichlorohydrin which is a raw material, and chlorine combined is contained as an impurity, since chlorine causes corrosion of the aluminum reflective film in a high-humidity/temperature trial, as for the chlorine content in a constituent, it is desirable that it is 1% or less.

(2025) An example suitable as a polymerization component in this invention is a constituent which consists of cyclic ether compounds other than one or more kinds of glycidyl ether mold epoxy resins or one or more kinds of glycidyl ether mold epoxy resins, and a glycidyl ether mold epoxy resin. Since the function for a paint film front face to harden immediately after UV irradiation, and to paste up a substrate is not achieved as polymerization components other than the above-mentioned component when radical polymerization nature compounds, such as acrylate (meta), are used together, it is required not to contain a radical polymerization nature compound.

[0026] As a commercial item of a glycidyl ether mold epoxy resin. For example, Epilcon 840, 840S, 850, 850S, 860, 1050, 810S, 705, 707, 720, and 725. N-665. EXA-701S (0.14% of all chlorine) (above) The Daipinong Inc & Chemicals, Inc. make, EX-201, EX-211, EX-212, EX-216, EX-252, EX-321, EX-622, EX-611, EX-216L (0.19% of all chlorine) (above) Made in Nagase Brothers Chemicals, SR-16H, SR-NPG, a NPG-EG low chlorine article (0.91% of all chlorine), (0.24% of all SR-16H(EX) chlorine) SR-16KF (0.20% of all chlorine) (above), the Sakamoto chemical company (make) etc. can come to hand.

(FABE), etc can come from various sources. There are compounds other than a glycidyl ether mold epoxy resin 1,4-bis(2-oxoethyl)-4'-OXISETA nil methoxy methyl benzene, 1,4-bis[3-(methoxy-3'-OXISETA nil methoxy) methyl] benzene, 3-methyl-3'-glycidyl oxetane, 3-ethyl-3'-glycidyl oxetane. The compound which has oxetane rings, such as 3-methyl-3'-hydroxymethyl oxetane and 3-ethyl-3'-hydroxymethyloxetane; 3,4-epoxycyclohexyl methyl-, 3,4-epoxycyclohexyl carboxylate, epicyclic epoxy compound [such as limonene dioxide], - allydic polyfunctional epoxy resin (EPHEBY de cel company's350 grade) which has an end hydroxy group - exodiation polybutadiene, exodiation polystyrene, can be mentioned.

[0028] If (B) light cationic initiator used for this invention is the compound which starts the cationic polymerization of an epoxy group by the exposure of ultraviolet rays, for example, a compound given in "CHEMISTRY & TECHNOLOGY OF UV & EB FORMULATION FOR

a substrate at JP.7-126577.A and JP.9-69239.A using this description and irradiating ultraviolet rays, the manufacture approach (1) of the optical disk which sticks another substrate is proposed. The ultraviolet curing mold adhesives of the cationic polymerization system used for this are indicated by a Japanese-Patent-Application-No. No. 124651 [ten to] official report, JP.9-249734.A, etc.

[0010] Moreover, this invention persons have proposed the manufacture approach (2) of the optical disk which sticks two substrates, after trickling into [ at least ] substrate these adhesives that irradiated ultraviolet rays previously at JP.11-189748A in the shape of a ring. The ultraviolet curing mold adhesives of the cationic polymerization system currently indicated by the Japanese-Patent-Application-No. No. 124851 ( ten ) official report can be used also for this manufacture approach.

[0011] However, in the manufacture approach (1), when the adhesives of these former are used, although a paint film surface layer is hardened immediately, internal hardening is inadequate or it has the problem of being very late. Moreover, in the manufacture approach (2), hardening of the gum line spread to the entire disk was slow, and there was a problem which becomes an unevenness. The conventional optical cationic initiator absorbs only less than 300nm ultraviolet rays substantially, but is considered that these big factors do not generate the initiation kind (Brensted acid) which participates in hardening only in this range.

[Means for Solving the Problem] this invention persons examined whether it was what cannot be used effectively because of hardening of the wavelength field 300nm or more where an optical cationic initiator does not function effectively among ultraviolet rays including the wavelength field covering 200-400nm in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0013] By the way, 1 itself decomposes by less than 300nm ultraviolet rays, and the optical cationic initiator is supposed that it has two initiation devices of device \*\* of generating an initiation kind, by the oxidation reduction reaction of the device in which an initiation kind is generated, two radicals, and an optical cationic initiator.

[0014] Then, when the matter (namely, optical radical generating agent which has the absorption maximum to a wavelength field 300nm or more) which decomposes by ultraviolet rays 300nm or more, and generates a radical was used together, as the purpose, it crosses all over the interior of a glue line, and came to complete a header and this invention for homogeneity and hardening promptly.

[0015] That is, the ultraviolet curing mold adhesives constituent for lamination formal optical disks characterized by this invention containing the (A) epoxy resin, (B) light cationic initiator, and the optical radical generating agent that has the absorption maximum to a larger wavelength field than the absorption maximum wavelength of the (C) initiator (B), and the optical disk using this are offered.

[0016] The wavelength field where the absorption maximum of an optical cationic initiator exists, and it of an optical radical generating agent were made into a wavelength field which does have been different for eliminating the change—for the worse effectiveness (hardening inhibition) by masking by overlap of both absorption wavelength.

[0017] although the recording layer which contains a metallic film in an optical disk becomes

polymer and the use of a reactive site, such as a carboxylic acid, as an independent initiator, which kind of initiator is not clear, since some have corrosion behavior and optical properties. The use of a cationic initiator is also possible, but it is not clear whether the use of a cationic initiator with the above initiation devices on the other hand, generating of Broensted acid is unescapeable—but, if it can do, what generates Broensted acid with small corrosion behavior is desirable. Such Broensted acid has the suitable structure which is harder to corrode from the structure of a cation part depending on the structure of an anion part. Specifically, it is desirable from the field of the corrosion prevention effectiveness of the reflective film or recording film for an anion part to be onium salt which consists of  $[PX_6]$  or  $[BX_4]$  (however, phenyl group by which X was permuted by at least two or more fluorines or trifluoromethyl radicals).

[0018] As an optical radical generating agent, since what has a hydroxy group tends to emit a proton and the initiation device of the above 2 can carry out more efficiently, it is desirable from the field of a cure rate, and it is still more desirable that they are especially one or more kinds of compounds chosen from the group which consists of a hydroxy acetophenone compound, a

2007/01/24

## 4/8 ページ

COATINGS, INKS &amp; PAINTS, and Vol.3 Photoinitiators for Free Radical and Cationic

Polymerisation<sup>1</sup>, it can use all. For example, cation parts are aromatic series sulfonium, aromatic series iodonium, aromatic series diazonium, aromatic series ammonium, and a [(2, 4-cyclopentadiene-1-IRU) (1-methylethyl) benzene]-Fe cation, and the anion salt by which an un-ion part is constituted from BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, and [BX<sub>4</sub>]- (however, phenyl group by which X was permuted by at least two or more fluorines or trifluoromethyl radicals) is mentioned.

[2029] In aromatic series sulfonium salt, screw 4-(diphenyl SURJONIO) phenyl) sulfide screw hexafluorophosphate. Screw 4-(diphenyl SURJONIO) phenyl) sulfide screw hexafluoroantimonate. Screw 4-(diphenyl SURJONIO) phenyl) sulfide screw tetrafluoroborate. Screw 4-(diphenyl SURJONIO) phenyl) sulfide tetrakis (pentafluorophenyl) borate. Diphenyl-4-(phenylthio) phenyl sulfonium Hexafluorophosphate. Diphenyl-4-(phenylthio) phenyl sulfonium hexafluoroantimonate. Diphenyl-4-(phenylthio) phenyl sulfonium tetrafluoroborate. Diphenyl-4-

phenylthio) phenyl sulfonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, Triphenylsulfonium hexafluorophosphate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium tetrafluoroborate, triphenylsulfonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, Screw [4-(Jl (4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl SURUOHONIO) phenyl] sulfide screw hexafluorophosphate, Screw [4-(Jl (4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl SURUOHONIO) phenyl] sulfide screw hexafluoroantimonate, Screw [4-(Jl (4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl SURUOHONIO) phenyl] sulfide screw tetrafluoroborate, Screw [4-(Jl (4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl SURUOHONIO) phenyl] sulfide tetrakis (pentafluorophenyl) borate etc.; to aromatic series iodonium salt Diphenyliodonium hexafluorophosphate, diphenyliodonium Hexafluoroantimonate, Diphenyliodonium tetrafluoroborate, diphenyliodonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, Bis(dodecyl phenyl) iodonium Hexafluorophosphate, Bis(dodecyl phenyl) iodonium hexafluoroantimonate, Bis(dodecyl phenyl) iodonium tetrafluoroborate, bis(dodecyl phenyl) iodonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, 4-methylphenyl-4-(1-methylethyl) phenyliodonium Hexafluorophosphate, 4-methylphenyl-4-(1-methylethyl) phenyliodonium hexafluoroantimonate, 4-methylphenyl-4-(1-methylethyl) phenyliodonium tetrafluoroborate, 4-methylphenyl-4-(1-methylethyl) phenyliodonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate etc.; to aromatic series diazonium salt Phenyl diazonium hexafluorophosphate, phenyl diazonium hexafluoroantimonate, Phenyl diazonium Tetrafluoroborate, phenyl diazonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, etc.; to aromatic series ammonium salt 1-benzyl-2-cyano pyridinium hexafluorophosphate, 1-benzyl-2-cyano pyridinium hexafluorophosphate, 1-benzyl-2-cyano pyridinium tetrafluoroborate, 1-benzyl-2-cyano pyridinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, 1-methyl-2-cyano pyridinium hexafluorophosphate, 1-(naphthyl methyl)-2-cyano pyridinium hexafluoroantimonate, 1-(naphthyl methyl)-2-cyano pyridinium tetrafluoroborate, 1-(naphthyl methyl)-2-cyano pyridinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate etc.; 2,4-cyclopentadiene-1-IRU) in a [[1-methylphenyl] benzene]-Fe salt [[1-methylphenyl] benzene]-Fe (O hexafluorophosphate, 2,4-cyclopentadiene-1-IRU) [[1-methylphenyl] benzene]-Fe (O hexafluoroantimonate, 2,4-cyclopentadiene-1-IRU) 2,4-cyclopentadiene-1-IRU [[1-methylphenyl] benzene]-Fe (O tetrafluoroborate, etc., such as 2 and 4-cyclopentadiene-1-IRU [[1-methylphenyl] benzene]-Fe(O) tetrakis (pentafluorophenyl) borate, are mentioned.

[0030] As a commercial item of these light cationic initiator, they are UV6990, UV6974 (above, made in Union Carbide), SP-150, SP-170 (above, the Asahi electrification company make), FC-508, FC-512 (above, 3 M company make), the IRUGA cure 261 (Ciba-Geigy make), and RHODOPSS P1274, IJC-2458 (above, product made from low D1A) etc. can come to hand.

RHODURSIL PZ074, JMC-2436 (above, product made from low DPA), etc. can come to hand. The above are all examples of products which may be obtained by reacting a salt and the concrete target which consist of fluorine, phenyl groups which X was permuted by at least two or more fluorines or trifluoromethyl radicals. Screw [4-(phenyl SURHOINO) phenyl] sulfide tetrakis (centafluorophenyl) borate, Diphenyl-4-(phenylthio) phenyl sulfonium Tetrakis (centafluorophenyl) borate, Triphenylsulfonium tetrakis (centafluorophenyl) borate, Screw [4-[1(4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl SURHOINO) phenyl] sulfide tetrakis (centafluorophenyl) borate], Tetrahydrofuran-4-thiolonion tetrakis (centafluorophenyl) borate, Tetrahydrofuran-4-thiolonion tetrakis (centafluorophenyl) borate, 4-methylphenyl-4-(1-methylthyl) phenylidiodonium Tetrakis (centafluorophenyl) borate, 1-benzyl-2-cyano pyridinium tetrakis

2007/01/24

(pentafluorophenyl) borate, 1-(naphthyl methyl)-2-cyano pyridinium Tetrakis (pentafluorophenyl) borate. Since the corrosion prevention effectiveness of the reflective film or record film is especially high, 2, 4-cyclopentadiene-1-IRU [(1-methylethyl) benzene]-Fe(III) tetrakis (pentafluorophenyl) borate, etc. are desirable.

[0032] As an optical cationic initiator of a commercial item which satisfies this condition, it is RHODORSIL at having enumerated upwards, for example, PI2074 and JMF-2456 grade are mentioned.

[0033] The above-mentioned optical cationic initiator may be used combining independent or two kinds or more. Although especially the amount used does not have a limit from fields, such as economical efficiency, it is the 0.3 to 10 section per ultraviolet curing mold adhesives constituent 100 weight section, and is 0.3 ~ 4 weight section still more preferably. If fewer than the 0.3 weight section, sufficient hardening will not be obtained, but if [ than 4 weight sections ] more, into a hardening paint film, the amount which remains as a non-hardened component will increase and dependability will fall over a long period of time.

[0034] The optical radical generating agent which has the absorption maximum in (C) wavelength of 300nm or more used for this invention For example, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON. Hydroxy acetophenone compounds, such as 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, Benzoin compounds, such as benzoin ethyl ether and benzoin isobutyl ether, A benzophenone, 4-phenylbenzo phenon, isophthalophenone, Benzophenone compounds, such as a 4-benzoyl-4-methylphenyl sulfide, 2, 4-dimethyl thioxan ton, 2-acetopropyl thioxan ton, Thio KIOSANTON compounds, such as 2-chloro thioxan ton, 2 and 4, 6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide. Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - Acyl phosphine oxide compounds, such as 2, 4, and 4 trimethyl pentyl phosphine oxide, benzyl dimethyl ketal, benzyl, etc. are mentioned.

[0035] As a commercial item of these light radical generating agent, the IRUGA cure 184, the IRUGA cure 651, the IRUGA cure 819, DAROKYUA 1173 (above, Ciba Specialty Chemicals make), RUSHIRIN TPO (BASF A.G. make), Vicure 55 (made in Akzo Nobel), kays cure DETX-S, kays cure BP-100 (Nippon Kayaku Co., Ltd. make), the speed cure BMDS (product made from run BUSON), etc. are mentioned, for example.

[0036] If a hydroxy acetophenone compound, a benzophenone compound, and a thio KIOSANTON compound are used especially among these, since it crosses all over the interior of a glue line and can harden promptly, it is desirable.

[0037] In the commercial item of the optical radical generating agent mentioned above, kays cure DETX-S corresponds as kays cure BP-100, the speed cure BMDS, and a thio KIOSANTON compound as the IRUGA cure 184, DAROKYUA 1173, and a benzophenone compound as a hydroxy acetophenone compound, respectively.

[0038] (C) As for the amount of the optical radical generating agent used, it is desirable to make it the weight ratio of (B) light cationic initiator / (C) light radical generating agent set to 0.5-10. If said weight ratio is larger than 10, sufficient effectiveness for improvement in a cure rate will not be acquired, but if smaller than 0.5, the optical radical generating agent which remains as a non-hardened component will increase, and dependability will fall over a long period of time.

[0039] Moreover, if required for the ultraviolet curing mold adhesives constituent of this invention, sensitizers, such as phenothiazin, polyol, an inorganic bulking agent, an inorganic ion exchanger, a leveling agent, an antioxidant, a viscosity controlling agent, a silane coupling agent, etc. can be used together within limits which do not spoil the effectiveness of this invention.

[0040] Next, the formation approach of the adhesives layer which used the ultraviolet curing mold adhesives constituent of this invention is explained.

[0041] After the constituent of this invention forms the paint film of uniform thickness using a spin coat method, screen printing, etc. on a substrate, it irradiates ultraviolet rays, sticks one more substrate, and can obtain the target optical disk. Moreover, the target optical disk can be obtained by the following approaches in order to prevent that air bubbles remain in an adhesives layer.

[0042] (1) How to spread a constituent and stick it by carrying out [ spin coater / superposition, ] high-speed rotation of the one more substrate, after irradiating ultraviolet rays and applying in the shape of a ring on a substrate, while a constituent is dropped.

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.cgi](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi)

2007/01/24

JP.2001-131518.A [DETAILED DESCRIPTION]

7/8 ページ

	紫外線照射量	光強度	硬化率
硬化率	0.21 J/cm <sup>2</sup>	9.2%	未硬化の領域が広がる
	0.42 J/cm <sup>2</sup>	9.3%	8.3%

[Table 1] Table 1

[0057] The example 2 hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether (EXA[ by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. ]- 7015, 0.14% of all chlorine) 50 section, 1 and 6-hexanediol diglycidyl ether (SR [ by the Sakamoto chemical company ]- 18 KF) The 0.2% 40 of chlorine section, optical cationic initiator RHODORSIL. The PI2074 (product made from low DIA) 0.5 section. The mixed dissolution of the optical radical generating agent IRUGA cure 184 (Ciba Specialty Chemicals make) 0.25 section and the leveling agent L-7604 (Nippon Unicar make) 0.2 section was carried out at 60 degrees C for 1 hour, and the ultraviolet curing mold adhesives constituent of light yellow transparency was prepared.

[0058] In example 3 example 2, the ultraviolet curing mold adhesives constituent of light yellow transparency was prepared for the benzophenone like the example 2 instead of the IRUGA cure 184 as an optical radical generating agent except \*\*\*\* for the 0.25 sections.

[0059] In example 4 example 2, the ultraviolet curing mold adhesives constituent of light yellow transparency was prepared for the IRUGA cure 651 like the example 2 instead of the IRUGA cure 184 as an optical radical generating agent except \*\*\*\* for the 0.25 sections.

[0060] In example of comparison 2 example 2, the ultraviolet curing mold adhesives constituent of light yellow transparency was prepared like the example 2 except not using the optical radical generating agent IRUGA cure 184.

[0061] Using the constituent of examples 2-4 and the example 2 of a comparison, DVD was produced by the following DVD lamination approach, and the hardenability of adhesives was judged with the following test method 2.

[0062] While the above-mentioned constituent was dropped using equipment (the fusion company I250 mold and D bulb of about 25 luminescence length c were used as a black light 2) as shown in DVD lamination approach drawing 1, ultraviolet rays were irradiated, and it applied in the shape of a ring on the DVD veneer. Spread one more DVD veneer immediately to the DVD veneer with which this constituent was applied, the whole surface was made to spread a constituent with the self-weight of superposition and a disk, and DVD was obtained.

[0063] DVD was exfoliated in the adhesives layer test-method 2 lamination 5 minutes, 10 minutes, 20 minutes, and 1 hour after, and the hardening condition was observed.

[0064] x in which the amount of [ O:complete hardening and ] \*:non-hard spot remains as a velution basis according to the degree of a hardening condition. It classified into non-hardened whole surface three levels. This test result is shown in Table 2.

[0065]

硬化率の判定基準	照射時間	照射強度	照射時間	照射強度
5分	×	×	×	×
10分	○	○	△	×
20分	○	○	○	△
1時間	○	○	○	○

[Table 2] Table 2

[0066] It turns out that the constituent of this invention obtained in the example 1 has a high gel molar fraction at any exposure, and is fully hardened so that clearly from Table 1. Moreover, the constituent of this invention obtained in the examples 2-4 has the good hardenability covering the whole surface, and it turns out that especially the examples 2 and 3 are excellent in a cure

[0043] (2) How to make the dropped fields counter, spread a constituent superposition and by it being cautious or pressurizing, and stick, after irradiating ultraviolet rays and applying in the shape of a ring on two substrates, while a constituent is dropped.

[0044] (3) How to irradiate ultraviolet rays, spread a constituent by carrying out [ spin coater / superposition, ] high-speed rotation of the one more substrate, and stick, after a constituent is dropped in the shape of a ring on a substrate.

[0045] (4) How to make the fields which irradiated ultraviolet rays and were dropped counter two substrates, spread a constituent superposition and by it being cautious or pressurizing and stick, after a constituent is dropped in the shape of a ring on two substrates.

[0046] In addition, when using a spin coater, it is desirable to adjust a constituent so that it may become 20 ~ 1000 mPa-s about the viscosity of a constituent.

[0047] Furthermore, in order to promote hardening of a flash and adhering adhesives to the periphery and face of these substrates in the case of the lamination of a substrate, after sticking, ultraviolet rays, infrared radiation, and far infrared rays may be irradiated again at a periphery end face, and a substrate may be warmed with a thermostat etc.

[0048] When pasting up a substrate using the constituent of this invention, it may be made to paste up recording layers directly, and the protection coat layer by the ultraviolet curing mold adhesives constituent of a radical polymerization system which protects a recording layer is prepared on it, and you may make it paste up the protection coat layers.

[0049] As a method of UV irradiation, a flash exposure method may be used in addition to a general continuation light exposure. A metal halide lamp, a high-pressure mercury lamp, an extra-high pressure mercury lamp, a xenon lamp, etc. can be used for a lamp. The exposure of ultraviolet rays has the desirable range of 0.05 ~ 1 J/cm<sup>2</sup>.

[0050] Next, although an example is given and this invention is further explained to a detail, this invention is not limited to these examples. In addition, the "section" expresses the "weight section" among an example below.

[0051] The example 1 hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether (EXA[ by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. ]- 7015, 0.14% of all chlorine) 50 section, cyclohexane dimethanol diglycidyl ether (Nagase Brothers — formation — shrine EX-2161, —) The all 0.19% 50 of chlorine section, optical cationic initiator RHODORSIL. The PI2074 (product made from low DIA) 1 section. The mixed dissolution of the optical radical generating agent IRUGA cure 184 (Ciba Specialty Chemicals make) 0.5 section and the leveling agent L-7604 (Nippon Unicar make) 0.2 section was carried out at 60 degrees C for 1 hour, and the ultraviolet curing mold adhesives constituent of light yellow transparency was prepared.

[0052] In example of comparison 1 example 1, the ultraviolet curing mold adhesives constituent of light yellow transparency was prepared like the example 1 except not using the optical radical generating agent IRUGA cure 184.

[0053] Using the adhesives constituent obtained in the example 1 and the example 1 of a comparison, the gel molar fraction was measured with the following test method 1, and hardenability was evaluated. The test result is shown in Table 1.

[0054] The fusion company make after applying an adhesives constituent by about 100 micrometers of thickness on a test-method 1 polycarbonate plate — the ultraviolet rays of 0.21 and 0.42 J/cm<sup>2</sup> (UV-A measured value of actinometer UV Power Puck made from EIT) were irradiated using D bulb of black light F600V. After recuperating oneself on condition that 23 degrees C and 50%RH in each paint film sample on the 1st, a part for un-hardening in a hardening paint film was extracted over 8 hours using the Soxhlet extractor by the methyl ethyl ketone.

[0055] The gel molar fraction was obtained as gel molar fraction (%) = (X-Y) / X x100 from the hardening paint film weight X before an extract, and the hardening paint film weight Y after an extract.

[0056]

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.cgi](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi)

2007/01/24

JP.2001-131518.A [DETAILED DESCRIPTION]

8/8 ページ

rate so that clearly from Table 2. The constituent which, on the other hand, does not contain the radical generating agent obtained in the examples 1 and 2 of a comparison had the low gel molar fraction, and the cure rate was also inferior in it, and it was the thing of a property inadequate as adhesives for optical disks.

[0067]

[Effect of the Invention] Since the homogeneity of a glue line and sufficient hardening are attained while being able to offer the sax from Takao, since the cure rate is quick when the constituent of this invention is used as adhesives of optical disks, such as DVD, optical disks, such as DVD excellent in dependability, can be offered.

[Translation done.]

## • NOTICES •

JP0 and INPIIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the configuration of the constituent dropping equipment and the black light which were used in the example.

[Description of Notations]

- 1 ... Dispenser (nozzle)
- 2 ... Black light
- 3 ... Table
- 4 ... Disk substrate
- 5 ... Ultraviolet curing mold adhesives constituent

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**